



Produção de espumas vítreas de baixo impacto ambiental

RANGEL, EDUARDA M.¹; MELO, CAIO C. N. DE²; CARVALHO, CAROLINE DE O.²; RODRIGUES, DANIEL L. C.²; OSORIO, ALICE G.³; MACHADO, FERNANDO M.³

¹Doutoranda do Programa de Pós-graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Pelotas - UFPel, eduardamrangel@gmail.com;

²Mestrandos do Programa de Pós-graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Pelotas - UFPel, caiocnm@gmail.com; carolineoli.car@gmail.com; daniel.l.c.rodrigues@gmail.com;

³Professores Drs. do Centro de Desenvolvimento Tecnológico (CDTec), Universidade Federal de Pelotas - UFPel, osorio.alice@gmail.com, fernando.machado@hotmail.com.br.

Palavras-chave: resíduos sólidos, temperatura de queima, granulometria, densidade, expansão volumétrica

Resumo

Neste trabalho é demonstrada a produção de espumas vítreas de baixo impacto ambiental utilizando como matéria-prima resíduos de vidro de lâmpadas fluorescentes e casca de ovo branco como agente espumante. Foi avaliada a influência da temperatura de queima, percentual de agente espumante e granulometria dos materiais precursores na expansão, na densidade e na porosidade dos corpos cerâmicos obtidos. Os agentes precursores tiveram as suas composições químicas, estruturas cristalinas e granulometrias elucidadas através das técnicas de fluorescência de raios X, difração de raios X e análise de dispersão a laser, respectivamente. A análise termogravimétrica foi utilizada para avaliar a perda de massa da casca de ovo branco durante o aquecimento. As espumas vítreas foram formuladas com 5 e 7% em massa de agentes espumantes, conformadas por prensagem uniaxial e queimados entre 650 °C e 900 °C, com taxa de aquecimento de 2,5°C min⁻¹ e 30 min de patamar. Os resultados demonstram a produção de corpos cerâmicos altamente porosos, com alta expansão de até 500%, e com baixa densidade (0,24 g cm⁻³), sendo que os melhores resultados foram alcançados com 5% de agente espumante a 700 °C.

Production of foam glass with low environmental impact

Keywords: Solid waste, burning temperature, granulometry, density, volumetric expansion

Abstract

This work demonstrates the production of vitreous foams of low environmental impact using as raw material residues of the glass of fluorescent lamps and white egg shell as the foaming agent. The influence of the firing temperature, percentage of foaming agent and granulometry of the precursor materials on the expansion, density and porosity of the ceramic bodies was evaluated. The precursor agents had their chemical compositions, crystal structures and granulometry elucidated by X-ray fluorescence, X-ray diffraction, and laser scattering analysis techniques, respectively. The thermogravimetric analysis was used to evaluate the loss of mass of the white egg shell during the heating. The vitreous foams were formulated with 5 and 7% by mass of foaming agents, formed by uniaxial pressing and burned at 650 °C to 900 °C, with a heating rate of 2.5 °C min⁻¹ and 30 min. The results demonstrate the production of highly porous ceramic bodies with the high expansion of up to 500% and low density (0.24 g cm⁻³), with the best results being achieved with 5% foaming agent at 700 °C.

INTRODUÇÃO

Com o aumento da conscientização ambiental, associada as orientações para a reutilização de resíduos sólidos, abre-se a uma ampla gama de novos produtos ecologicamente amigáveis. Nesta linha, a geração de bens de consumo a base de vidro reciclado pode ser apreciada como um caminho promissor para destinação de diversos tipos de resíduos sólidos. Dependendo da composição do vidro utilizado na manufatura de um determinado produto, existe uma grande dificuldade de armazenamento e reutilização após a sua vida útil (ZHU et al., 2016; GUO et al., 2016). Tal complexidade é justificada pelo elevado percentual de metais pesados presentes na composição dos vidros que, quando expostas a intempéries, podem lixiviar e contaminar solos e meios hídricos (FERNANDES et al., 2013). Dentre os produtos à base de vidro, destacam-se as lâmpadas fluorescentes. Anualmente são consumidas em torno de 100 milhões dessas lâmpadas no Brasil e apenas 6% são descartadas corretamente após a sua vida útil (TAN & LI, 2014). Distintas são as formas de reciclagem de resíduo de vidro. Além da reutilização no próprio processo, os resíduos de vidro podem ser utilizados como, por exemplo, agregado para concreto e cimento (MITTAL et al., 2016). Nesta perspectiva, a produção de espumas vítreas (EV) representa uma excelente oportunidade para absorver grandes quantidades de resíduos de vidro. Essa é alcançada pelo acréscimo de um agente espumante (AE) ao vidro finamente moído e queimado em temperaturas superiores a sua temperatura de sinterização (POKORNY et al., 2010; MUGONI et al., 2015; ZHANG et al., 2016). Uma das barreiras para a ampla aplicação de EV como isolante térmico e acústico incide no seu elevado custo de produção. Contudo, com o uso de matérias-primas mais baratas, pode-se prever um crescimento na aplicação de EVs (POKORNY et al., 2010). Uma opção para baratear os custos de produção de EV é uso de resíduos como AE, tal como a casca de ovo. Sua utilização é proposta devida a sua composição química, constituída basicamente de carbonato de cálcio (MITTAL et al., 2016). No presente trabalho, resíduos de vidro de lâmpadas fluorescentes (RVFL) e de cascas de ovo branco foram utilizados para a síntese de EVs com baixo impacto ambiental.

PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Materiais Precursores

Para a produção das EVs, foram utilizados RVFL e cascas de ovos brancos como AE. No processo de separação - descontaminação das lâmpadas fluorescentes, o vapor de mercúrio é retido em filtros de carvão ativado que fica em compartimento lacrado. As cascas de ovos brancos foram coletadas e armazenadas sem a película interna em estufa a $50 \pm 5^\circ\text{C}$. A composição química dos precursores foi determinada por fluorescência de raios X (FRX, Shimadzu, modelo XRF1800). A técnica de difração de raios X (DRX) foi utilizada para verificar a estrutura cristalina da casca de ovo e do vidro. Para tanto, foi utilizado um difratômetro de raios X Bruker, modelo D2 PHASER, equipado com ânodo de cobre, operado a 30 kV e 10 mA. Para essa análise foram utilizados os seguintes parâmetros de ensaio: intervalo angular de varredura $10^\circ < 2\theta < 80^\circ$ com passos de $0,05^\circ$, por um período de 1s para cada passo. Para se estimar a perda de massa da casca de ovo branco durante o aquecimento, realizou-se uma análise termogravimétrica (ATG) com o auxílio de termobalança Harrop STA-726 de 25°C até 1000°C a uma taxa de aquecimento de $10^\circ\text{C min}^{-1}$. Para avaliar a distribuição granulométrica dos vidros e do AE, utilizou-se um granulômetro a laser CILAS modelo 1180.

Produção dos Corpos de Prova

Os corpos de prova (CPs) foram confeccionados com 5% e 7% em massa de casca de ovo (moída e peneirada em peneira #200) e vidros com granulometria passante em peneiras #100 e #200. As nomenclaturas adotadas nas formulações estudadas foram: EV100E5, EV100E7, EV200E5 e EV200E7, sendo 100 ou 200 o mesh da peneira utilizada, A = casca de ovo branco e 5 ou 7 = % de AE.

Os CPs foram preparados por prensagem uniaxial a 40 MPa utilizando uma matriz de aço com dimensões $83 \times 12 \text{ mm}^2$. Após a prensagem, os CPs foram secos ao ar por 24h e em estufa em $100 \pm 5^\circ\text{C}$ por mais 24h. Os corpos a verde foram queimados em um forno elétrico nas temperaturas de 650°C , 700°C , 750°C , 800°C , 850°C e 900°C , com uma taxa de

aquecimento de $2,5^{\circ}\text{C min}^{-1}$ e com tempo de patamar de 30 min. As dimensões dos corpos cerâmicos à verde (após conformação e secagem) foram mensuradas com o auxílio de um paquímetro digital, obtendo-se assim o volume inicial (V_i). Após a queima, estimou-se a expansão volumétrica pela inserção dos corpos cerâmicos dentro de uma proveta, no interior contendo um volume pré calculado de um material em pó (alumina eletrofundida na granulometria $<180\mu\text{m}$) (POKORNY et al., 2010; MUGONI et al., 2015). O ensaio foi repetido três vezes para cada corpo cerâmico e foram ensaiados três corpos de cada formulação. O acréscimo em volume, devido ao deslocamento do pó, forneceu dados para o cálculo do volume após queima do corpo cerâmico (V_f). As equações (1) e (2) foram utilizadas para os cálculos de expansão volumétrica e densidade (ρ), respectivamente:

$$\text{Expansão Volumétrica (\%)} = \left(\frac{V_f - V_i}{V_i} \right) \times 100 \quad (1)$$

$$\rho = \frac{m}{V_f} \quad (2)$$

onde V_i é o volume após a secagem (cm^3) e V_f é o volume após a queima (cm^3) e m é a massa após a queima (g). A microestrutura das amostras com maior expansão volumétrica foi analisada por microscopia óptica em um microscópio OLYMPUS, modelo BX41-M LED, com câmera digital BIOPTIKA 5.0 M acoplada.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A partir da análise por FRX (Tabela 1), onde todos os elementos são considerados na forma de óxidos, foi possível verificar que a composição do RVLFe é formada principalmente por compostos a base Si, Ca e Na, típicos de vidro do tipo sodocálcico. A presença de óxido de fósforo pode estar associada ao fosfato de cálcio, que é uma das principais matérias-primas utilizadas em lâmpadas fluorescentes. Não foi encontrado Hg na composição do vidro, o que comprova a eficiência do processo de remoção desse metal permitindo, assim, o manuseio seguro desse precursor. Ainda na Tabela 1, pode-se verificar que a casca de ovo branco é composta primariamente de cálcio (97,6%) seguido de outros compostos a base de

magnésio, enxofre, fósforo e estrôncio (MITTAL et al., 2016).

Tabela 1: Composição química do RVLFe da casca de ovo branco obtida via FRX.

| RVLFe | | Casca de Ovo Branco | |
|--------------------------------|------------------|--------------------------------|------------------|
| Óxido | Concentração (%) | Óxido | Concentração (%) |
| SiO ₂ | 76,44 | CaO | 97,57 |
| CaO | 11,62 | SO ₂ | 0,63 |
| Na ₂ O | 2,45 | P ₂ O ₅ | 0,49 |
| Al ₂ O ₃ | 1,94 | SrO | 0,43 |
| K ₂ O | 1,86 | Na ₂ O | 0,29 |
| PbO | 1,05 | SiO ₂ | 0,17 |
| BaO | 1,02 | Cl | 0,14 |
| MgO | 0,91 | Fe ₂ O ₃ | 0,13 |
| P ₂ O ₅ | 0,86 | K ₂ O | 0,09 |
| Fe ₂ O ₃ | 0,83 | | |
| SO ₂ | 0,39 | | |
| Y ₂ O ₃ | 0,26 | | |
| SrO | 0,25 | | |
| ZrO ₂ | 0,09 | | |

A Figura 1 apresenta os difratogramas de raios X da casca de ovo branco e do RVLFe. Por meio do difratograma do AE é possível observar máximos de difração em aproximadamente 23° , 29° , 36° , 39° , 43° , 47° e 48° , que são característicos do carbonato de cálcio (Calcita, CaCO₃, JPDS Card 00-005-0586), que apresenta estruturacristalina do tipo romboédrica (WANG et al., 2016). Esse resultado está de acordo com o resultado obtido na análise por FRX (ver Tabela 1). O difratograma de raios X da amostra de resíduo RVLFe apresenta uma banda larga entre $20^{\circ} < 2\theta < 40^{\circ}$, típica de um material amorfo (MUGONI, 2015).

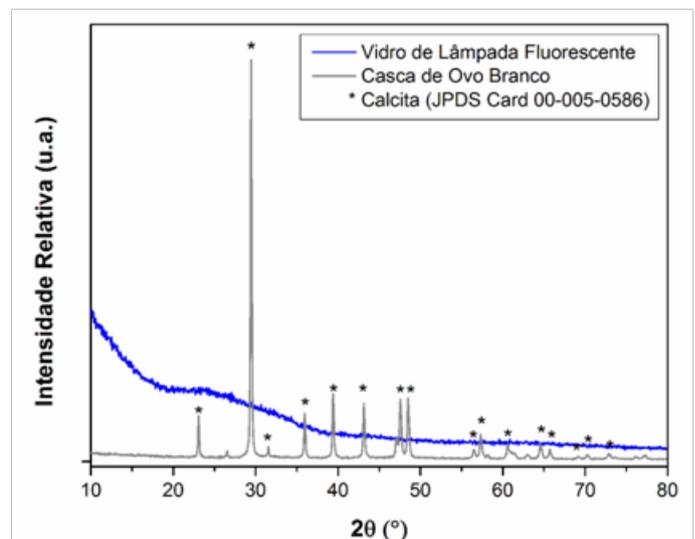


Figura 1: Difratogramas de raios X da casca de ovo branco e RVLFe.

A Figura 2 apresenta a análise termogravimétrica da casca de ovo branco, na qual pode-se observar a presença de duas zonas de perda de massa: a primeira por volta de 250°C , referente, à perda da água adsorvida e a segunda entre aproximadamente 650°C até 770°C , referente a degradação do CaCO₃. Nesse intervalo o

CaCO_3 se decompõe formando óxido de cálcio (CaO) e dióxido de carbono (CO_2) (MUGONI et al., 2015). Em temperaturas acima de 800°C restam apenas resíduos referentes às cinzas e compostos inorgânicos além do CaO , que é estável na temperatura de análise (MOSADDEGH et al. 2014). A perda de massa total foi de aproximadamente 46%.

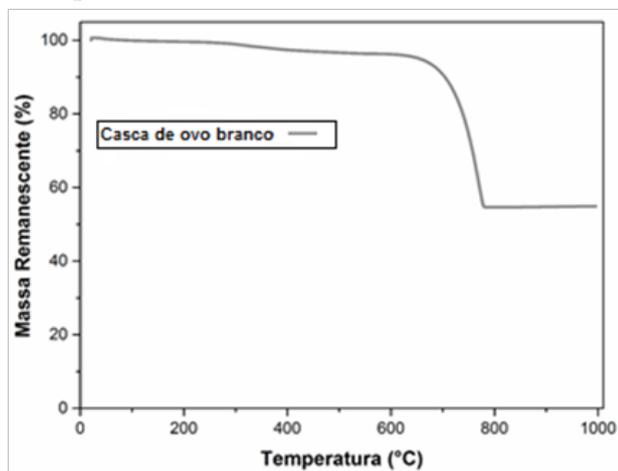


Figura 2: Análise da massa remanescente do agente espumante em função da temperatura.

A Tabela 2 apresenta os valores da distribuição granulométrica das matérias-primas precursoras das EVs. A influência da granulometria do vidro sodocálcico no processo de espumação da espuma vítrea pode ocorrer tanto no fenômeno de aprisionamento - liberação de CO_2 oriundo da decomposição do CaCO_3 quanto no processo de formação de fase vítrea (SPIRIDONOV e ORLOVA, 2003; MUGONI et al., 2015; KÖNIG et al., 2016).

König et al. (2016) relatam que para a formação de uma EV com baixa densidade, o tamanho máximo da partícula (D_{90}) de vidro e do AG devem ser inferiores a $163 \mu\text{m}$ e $27 \mu\text{m}$, respectivamente. Os resultados de distribuição granulométrica obtidos nesse trabalho para os vidros de lâmpadas fluorescentes #100 e #200 e casca de ovo foram de $157,80 \mu\text{m}$, $63,29 \mu\text{m}$ e $42,64 \mu\text{m}$, respectivamente, apresentando as características necessárias para a obtenção de um produto final de boa qualidade.

A Figura 3 apresenta os resultados da expansão volumétrica e densidade das EVs formuladas com 5 e 7% de AE e vidro #100, em função da temperatura de queima. Através da Figura 3(A) é possível observar que as AEs começaram a expandir a partir da temperatura de 650°C , com expansão progressiva até 700°C para

Tabela 2: Valores da distribuição granulométrica das matérias-primas precursoras.

| Precursor | D10 (μm) | D50 (μm) | D90 (μm) | DMédio (μm) |
|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|--------------------------|
| Vidro de lâmpada #100 | 8,67 | 70,52 | 157,80 | 77,45 |
| Vidro de lâmpada #200 | 5,84 | 29,71 | 63,29 | 32,90 |
| Casca de ovo branco | 1,33 | 15,34 | 42,64 | 19,10 |

os CPs com 5% de AE e 750°C para os CPs com 7% AE. Os melhores resultados foram alcançados nessas temperaturas, chegando a expansões de 430% e 400% para amostras com 5% e 7% de AE, respectivamente. Para que o processo de formação da EVs seja bem-sucedida é essencial que os gases formados pela decomposição do AE sejam libertados dentro da matriz vítrea entre as temperaturas de sinterização e amolecimento do vidro precursor (MUGONI et al., 2015; KÖNIG et al., 2016). Para o vidro de lâmpada fluorescente, essas temperaturas são, respectivamente, 682 e 826°C (MUGONI et al., 2015). Através do ATG do (Figura 2) é possível verificar que a decomposição do CaCO_3 , e consequente formação de CO_2 ocorre entre 650 e 770°C , o que justifica a obtenção das maiores expansões nas temperaturas de 700 e 750°C .

O percentual de 5% em massa de AE se apresentou suficiente para a formação da EVs com os precursores utilizados no presente estudo. Segundo Fernandes et al. (2009), quantidades excessivas de agentes espumantes tendem a limitar a capacidade de formação da espuma na matriz vítrea, o que justifica a menor expansão das peças produzidas com 7% de agente espumante.

Através da Figura 3(B), é possível visualizar que foi possível produzir CP com densidade de aproximadamente $0,28 \text{ g cm}^{-3}$ na temperatura de 700°C , utilizando com 5% de AE e vidro #100. A densidade obtida com essa formulação é em torno de 7,0% menor que aquelas encontradas nas EV atualmente comercializados, que possuem densidade de aproximadamente $0,3 \text{ g cm}^{-3}$ (SCHEFFLER e COLOMBO, 2005). Esse resultado demonstra o grande potencial do produto obtido para aplicações como isolante térmico e acústico (POKORNY et al., 2010).

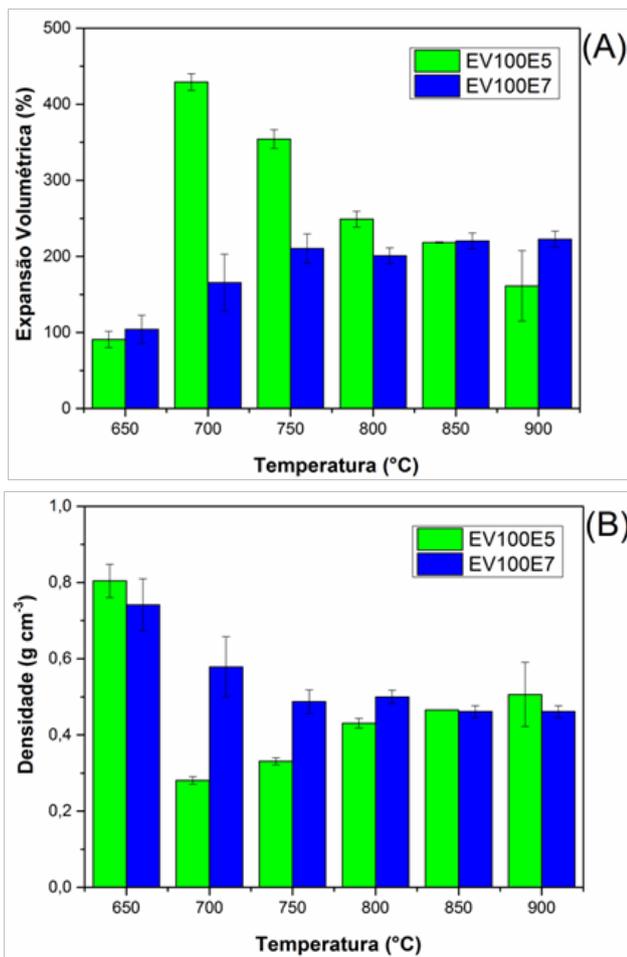


Figura 3: (A) Expansão volumétrica e (B) densidade dos CPs produzidos com vidro #100, com composição de 5 e 7% em massa de AE.

A Figura 4 apresenta os resultados da expansão volumétrica e densidade das EVs formuladas com 5 e 7% de AE e vidro #200, em função da temperatura de queima.

O comportamento obtido com o vidro #200 é similar ao obtido com o vidro #100. No entanto, as expansões foram superiores aquelas demonstradas na Figura 3(A). A formulação com 5% AE e vidro #200 obteve uma expansão de 500% a 700 °C. Os CPs produzidos com vidro #200, que possui $D_{\text{Médio}}$ de 32,90 μm (ver Tabela 2) tiveram, de uma forma geral, maior expansão que os CPs confeccionados com vidro #100, que possui $D_{\text{Médio}}$ de 77,45 μm . Esse comportamento pode ser explicado provavelmente pela maior fuga de CO_2 liberado pelo AE antes que o corpo cerâmico confeccionado com vidro #100 estivesse sinterizado. O aprisionamento do gás no interior dos poros depende do quanto a porosidade é fechada, pois a porosidade aberta levaria à fuga do CO_2 do interior do corpo cerâmico, sem induzir o crescimento dos

poros, o que é indispensável ao processo de espumação (KÖNIG et al., 2015). Vale ressaltar que partículas de vidro maiores apresentam menor reatividade e conseqüentemente, demoram mais para alcançar a porosidade fechada na superfície da peça (MUGONI et al., 2015). Além disso, materiais precursores com tamanhos de partículas semelhantes, com a casca de ovo branco e o vidro # 200 (ver Tabela 2), promovem uma maior expansão e também, a formação de EVs com microestrutura mais homogênea (KÖNIG et al., 2016).

A partir da Figura 4(B), pode-se observar que foi possível produzir corpos cerâmicos com densidade de 0,24 g cm^{-3} para a formulação com 5% de AE e vidro #200 queimada a 700 °C, densidade essa 16,6% menor que aquela obtida com a formulação EV100E5, queimada nessa mesma temperatura.

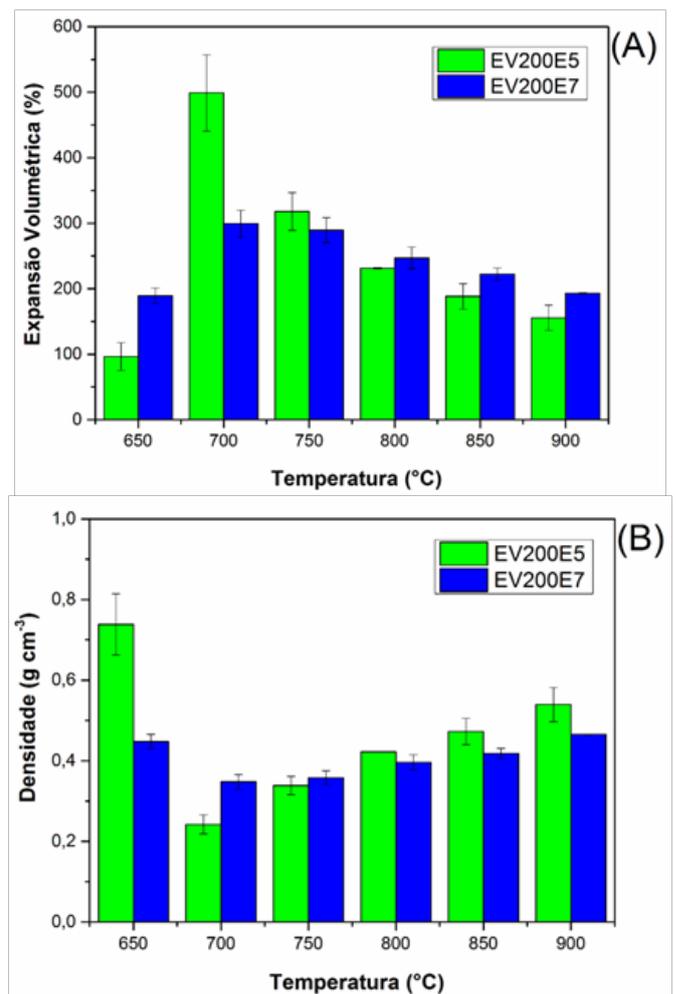


Figura 4:(A) Expansão volumétrica e (B) densidade dos CPs produzidos com vidro #200, com composição de 5 e 7% em massa de AE.

A Figura 5 apresenta a microestrutura das EVs EV100E5, EV100E7, EV200E5 e EV200E7 queimadas a 700 °C. Através dessa, é possível observar porosidade homogênea e uniforme em todas as formulações. Tais características são benéficas para diminuir a condutividade térmica e também, para aumentar a resistência mecânica (Zhu et al., 2016).

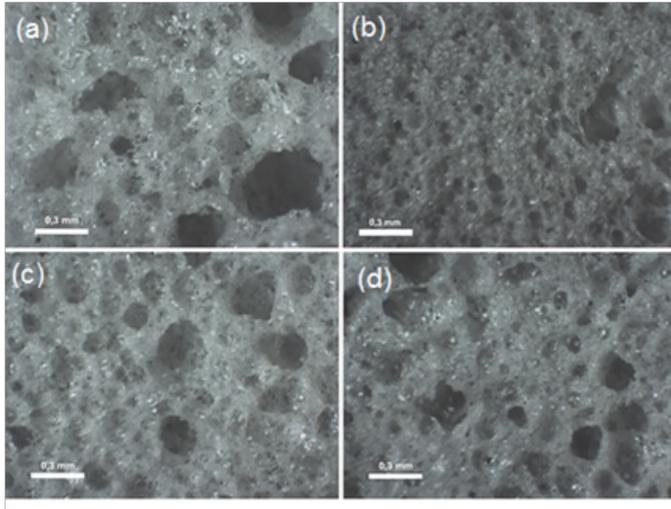


Figura 5: Micrografia das espumas vítreas a) EV100E5, b) EV100E7, c) EV200E5 e d) EV200E7, obtidas a 700°C.

CONCLUSÕES

Foi possível obter espumas vítreas de baixo impacto ambiental e com características comerciais utilizando como matéria-prima o resíduo de vidro de lâmpada fluorescente e resíduo de casca de ovo branco como agente espumante. Verificou-se que a formação da espuma vítrea é diretamente dependente da temperatura de queima, assim como da granulometria dos materiais precursores e percentual de agente espumante. Os melhores resultados foram obtidos a 700 °C com a formulação de 5% de casca de ovo e vidro # 200, na qual se obteve espumas vítreas com expansão de 500% e densidade de 0,24 gcm⁻³, valor esse inferior a densidade de isolantes térmicos comerciais. Vale ressaltar que a proposta aqui demonstrada apresenta uma alternativa para destinação final de resíduos sólidos e consequente aplicação de valor comercial para rejeitos de lâmpadas fluorescentes e cascas de ovos. Além disso, o material sintetizado é inovador, sustentável e de baixo custo, que pode desempenhar funções de isolamento térmico.

Referências

- FERNANDES, H. R.; TULYAGANOV, D. U.; FERREIRA, J. M.F. Preparation and characterization of foams from sheet glass and fly ash using carbonates as foaming agents. *Ceramics International*, v. 35, n. 1, p.229-235, jan. 2009.
- FERNANDES, H. R.; ANDREOLA, F.; BARBIERI, L.; LANCELLOTTI, I.; PASCUAL, M. J.; FERREIRA, J. M.F. The use of egg shells to produce Cathode Ray Tube (CRT) glass foams. *Ceramics International*. p. 9071-9078. dez. 2013.
- GUO, Y.; ZHANG, Y.; HUANG, H.; MENG, X.; LIU, Y.; TU, S.; LI, B. Novel glass ceramic foams materials based on polishing porcelain waste using the carbon ash waste as foaming agent. *Construction And Building Materials*, v. 125, p.1093-1100, out. 2016.
- KÖNIG, J.; PETERSEN, R. R.; YUE, Y. Fabrication of highly insulating foam glass made from CRT panel glass. *Ceramics International*, v. 41, n. 8, p.9793-9800, set. 2015.
- KÖNIG, J.; PETERSEN, R. R.; YUE, Y. Influence of the glass particle size on the foaming process and physical characteristics of foam glasses. *Journal Of Non-crystalline Solids*, v. 447, p.190-197, set. 2016. Elsevier BV.
- MITTAL, A.; TEOTIA, M.; SONI, R.K.; MITTAL, J. "Applications of egg shell and egg shell membrane as adsorbents: A review", *Journal of Molecular Liquids*, v. 223, pp.376-387, 2016.
- MOSADDEGH, E.; HASSANKHANI, A. Preparation and characterization of nano-CaO based on eggshell waste: Novel and green catalytic approach to highly efficient synthesis of pyrano[4,3-b]pyrans. *Chinese Journal Of Catalysis*, v. 35, n. 3, p.351-356, mar. 2014.
- MUGONIC.; MONTORSIM.; SILIGARDI C.; ANDREOLA, F.; LANCELLOTTI, I.; BERNARDO, E.; BARBIERI, L. Design of glass foams with low environmental impact. *Ceramics International* 41 (2015) 3400-3408.
- POKORNY, A.; VICENZI, J.; BERGMANN, C.P. Influence of Heating Rate on the Microstructure of Glass Foams. *Waste Management & Research (ISWA)*, v. 1, p. 1-8, 2010.
- SCHEFFLER M.; COLOMBO P. (2005) *Cellular Ceramics: Structure, Manufacturing, Properties and Applications*, Weinheim.
- SPIRIDONOV, Y.A.; ORLOVA, L.A. Problems of foam glass production. *Glass and ceramics*, v. 60, n. 9 – 10, p. 313-314, 2003.
- TAN, Q.; LI, J. A study of waste fluorescent lamp generation in mainland China. *Journal Of Cleaner Production*, v. 81, p.227-233, out. 2014.
- ZHANG, Q.; HE, F.; SHU, H.; QIAO, Y.; MEI, S.; JIN, M.; XIE, J. Preparation of high strength glass ceramic foams from waste cathode ray tube and germanium tailings. *Construction And Building Materials*, v. 111, p.105-110, maio 2016.
- ZHU, M.; JI, R.; LIA, Z.; ZHANG, Z. Preparation of glass ceramic foams for thermal insulation applications from coal fly ash and waste glass. *Construction And Building Materials*, v. 112, p.398-405, jun. 2016.
- WANG, S.; ZHOU, G.; MA, Y.; GAO, L.; SONG, R.; JIANG, G.; LU, G. Molecular dynamics investigation on the adsorption behaviors of H₂O, CO₂, CH₄ and N₂ gases on calcite (1 1 0) surface. *Applied Surface Science*, v. 385, p.616-621, nov. 2016.